

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-181262

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月6日

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

C08L 67/04

C08L 67/04

C08K 5/10

C08K 5/10

C08L 71/02

C08L 71/02

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平9-357937

(22) 出願日

平成9年(1997)12月25日

(71) 出願人 000001993

株式会社島津製作所

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(72) 発明者 堀部 泰正

京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会

社島津製作所三条工場内

(72) 発明者 石原 二郎

京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会

社島津製作所三条工場内

(74) 代理人 弁理士 西岡 義明

(54) 【発明の名称】 乳酸系ポリマー組成物及びその成型品

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、十分な熱安定性をもち、かつ柔軟で透明な乳酸系ポリマー組成物を提供する。

【解決手段】 本発明は、下式で示されるエーテルエステル系可塑剤を含む乳酸系ポリマー組成物と、その成型品に関するものである。

$$R(OR')nOOC-R''-COO(R'O)mR$$

(Rはアルキル基を示し、R'はアルキレン基を示し、

R''は2価の有機基を示し、mおよびnは各々独立に1～500を示す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下式で示されるエーテルエステル系可塑剤を含む乳酸系ポリマー組成物。

$R(OR')nOOC-R''-COO(R'O)mR$
(Rはアルキル基を示し、R'はアルキレン基を示し、R''は2価の有機基を示し、mおよびnは各々独立に1～500を示す。)

【請求項2】 R'がアルキレン基であるエーテルエステル系可塑剤を含む請求項1記載の乳酸系ポリマー組成物。

【請求項3】 エーテルエステル系可塑剤の分子量が250～3000である請求項1または2記載の乳酸系ポリマー組成物。

【請求項4】 重量平均分子量が10万以上の乳酸系ポリマーを用いた請求項1～3記載の乳酸系ポリマー組成物。

【請求項5】 乳酸系ポリマー100重量部に対してエーテルエステル系可塑剤を1～300重量部含む請求項1～4記載の乳酸系ポリマー組成物。

【請求項6】 JIS K 7198A法で測定した動的貯蔵弾性率が、25℃の温度において 10^5 Pa以下である請求項1～5記載の乳酸系ポリマー組成物。

【請求項7】 請求項1～6記載の乳酸系ポリマー組成物からなる成型品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリ乳酸を主成分としエーテルエステル系可塑剤成分を含む生分解性樹脂組成物に関する。本発明の組成物は耐衝撃性に優れ、その配合比率により所望の強度あるいは柔軟性を制御でき、さらに透明性があり、包装材料や各種成型品などの軟質材料に利用できる。

【0002】

【従来技術】近年、自然保護の観点から、自然環境中で分解する生分解性樹脂、及びその成型品が求められ、脂肪族ポリエステルなどの自然分解性樹脂の研究が活発に行われている。特に乳酸系ポリマーは、その剛直な分子構造の為に耐衝撃性に劣り脆いという欠点があり、これら乳酸系ポリマーの改良が望まれている。一般的に、柔軟性と透明性を有する樹脂成形物を製造するには、可塑剤やエラストマー等を樹脂に添加する方法が用いられている。

【0003】米国特許3736646号と米国特許3982543号に可塑剤として揮発性溶剤を用いることが開示されている。しかし揮発性の為、製品が経時変化してしまい物性が変化し、効果がなくなる恐れがある。また医療・食品用途においては安全性も危惧される。

【0004】米国特許5076983号には、可塑剤としてヒドロキシカルボン酸の環状2量体、直鎖2量体、直鎖状オリゴマーを含むポリヒドロキシカルボン酸フィルムが

開示されており、米国特許5180765号には可塑剤として乳酸モノマー、ラクチド、直鎖状乳酸オリゴマーを含むポリ乳酸が開示されている。この系は添加物の成分が主成分と同一の為、相溶性は非常に良い。しかし、これらの添加物は、その性状から容易に加水分解が起き、その分解物がポリマーの劣化を促進する。従って経時安定性が悪い。

【0005】特開平6-306264号公報には、可塑剤として環状乳酸オリゴマーを含むポリ乳酸が開示されている。

10 この系も、添加物の成分が主成分と同一の為、相溶性が非常に良く、さらに加水分解も起きにくい。しかも、特開平7-173266号公報から、環状2量体(ラクチド)の分解温度が185℃と加工温度近辺であることが分かるように、添加する環状体は分解が起き、よって耐熱性が不安定で、さらに製品に加工する際、添加物が昇華飛散する為製造工程での装置への付着汚染が起き、かつポリマー中から添加物が消失することによって物性が変化する為、製品安定性が良くない。

【0006】また、特開平8-199052号公報、特開平8-199053号公報、特開平8-283557号公報等にはポリエチレングリコール等のエーテル結合含有グリコールを用いた(ポリ)エステル系可塑剤を用いることが提案されているが、これらの可塑剤を用いた場合には成形直後の透明性は比較的良好であるが、経時的に物性が低下してしまうため、満足できるものではなかった。

【0007】以上からも分かるように、生分解樹脂としてのポリ乳酸に、安定して添加される可塑剤は見つっていない。

【0008】

30 【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、使用条件下で十分な熱安定性をもち、かつ柔軟で透明な乳酸を主成分とする乳酸系ポリマー組成物を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記問題を解決する為に、本発明者等は鋭意検討の結果、特定のエーテルエステル系可塑剤を含んだ乳酸系ポリマーが柔軟性を持ち、かつ透明で、十分な熱安定性を持つことを見出し、本発明を完成した。

40 【0010】即ち、本発明は、下式で示されるエーテルエステル系可塑剤を含む乳酸系ポリマー組成物と、その成形品に関するものである。

$R(OR')nOOC-R''-COO(R'O)mR$
(Rはアルキル基を示し、R'はアルキレン基を示し、R''は2価の有機基を示し、mおよびnは各々独立に1～500を示す。)

本発明において乳酸系ポリマーとは、ポリ乳酸ホモポリマーの他、乳酸コポリマー、ブレンドポリマーをも含むものである。

【0011】乳酸系ポリマーの重量平均分子量は、一般

に5～50万である。また、乳酸系ポリマーにおけるL-乳酸単位、D-乳酸単位の構成モル比L/Dは、100/0～0/100のいずれであっても良いが、高い融点を得るにはL乳酸あるいはD乳酸いずれかの単位を75モル%以上、更に高い融点を得るにはL乳酸あるいはD乳酸のいずれかの単位を90モル%以上含む事が好ましい。

【0012】乳酸コポリマーは、乳酸モノマー又はラクチドと共重合可能な他の成分とが共重合されたものである。このような他の成分としては、2個以上のエステル結合形成性の官能基を持つジカルボン酸、多価アルコール、ヒドロキシカルボン酸、ラクトン等、及びこれら種々の構成成分より成る各種ポリエステル、各種ポリエーテル、各種ポリカーボネート等が挙げられる。

【0013】ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等が挙げられる。

【0014】多価アルコールの例としては、ビスフェノールにエチレンオキシドを付加反応させたものなどの芳香族多価アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、グリセリン、ソルビタン、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族多価アルコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のエーテルグリコール等が挙げられる。ヒドロキシカルボン酸の例としては、グリコール酸、ヒドロキシブチルカルボン酸、その他特開平6-184417号公報に記載されているもの等が挙げられる。

【0015】ラクトンとしては、グリコリド、ε-カプロラクトン、ε-カプロラクトン、β-プロピオラクトン、δ-ブチロラクトン、β-またはγ-ブチロラクトン、ピバロラクトン、δ-バレロラクトン等が挙げられる。

【0016】乳酸系ポリマーは、従来公知の方法で合成させたものである。即ち、特開平7-33861号公報、特開昭59-96123号公報、高分子討論会予稿集44巻3198-3199頁に記載のような乳酸モノマーからの直接脱水縮合、または乳酸環状2量体ラクチドの開環重合によって合成することが出来る。

【0017】直接脱水縮合を行う場合、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸、又はこれらの混合物のいずれの乳酸を用いても良い。又、開環重合を行う場合においても、L-ラクチド、D-ラクチド、DL-ラクチド、又はこれらの混合物のいずれのラクチドを用いても良い。

【0018】ラクチドの合成、精製及び重合操作は、例えば米国特許4057537号明細書、公開欧州特許出願第261572号明細書、Polymer Bulletin, 14, 491-495(1985)及びMakromol Chem., 187, 1611-1628(1986)等の文献に様々に記載されている。

【0019】この重合反応に用いる触媒は、特に限定さ

れるものではないが、公知の乳酸重合用触媒を用いる事が出来る。例えば、乳酸スズ、酒石酸スズ、ジカプリル酸スズ、ジラウリル酸スズ、ジパルミチン酸スズ、ジステアリン酸スズ、ジオレイン酸スズ、α-ナフトエ酸スズ、β-ナフトエ酸スズ、オクチル酸スズ等のスズ系化合物、粉末スズ、酸化スズ；亜鉛末、ハロゲン化亜鉛、酸化亜鉛、有機亜鉛系化合物；テトラプロピルチタネート等のチタン系化合物；ジルコニウムイソプロポキシド等のジルコニウム系化合物；三酸化アンチモン等のアンチモン系化合物；酸化ビスマス等のビスマス系化合物；酸化アルミニウム、アルミニウムイソプロポキシド等のアルミニウム系化合物等を挙げることができる。

【0020】これらの中でも、スズ又はスズ化合物からなる触媒が活性の点から特に好ましい。これらの触媒の使用量は、例えば開環重合を行う場合、ラクチドに対して0.001～5重量%程度である。

【0021】重合反応は、上記触媒の存在下、触媒種によって異なるが、通常100～220℃の温度で行う事ができる。また、特開平7-247345号公報に記載のような2段階重合を行う事も好ましい。

【0022】乳酸/ヒドロキシカルボン酸共重合体の製造方法としては、例えば特開平6-306264号公報に記載されており、その公報には、乳酸とヒドロキシカルボン酸を直接脱水重縮合するか、乳酸環状2量体(ラクチド)とヒドロキシカルボン酸の環状エステル中間体、例えばグリコール酸の2量体であるグリコライド等の共重合可能なモノマーを適宜用いて開環重合する方法で開示されている。

【0023】乳酸/ジオールジカルボン酸共重合体の製造方法としては、例えば特開平7-173266号公報に記載されており、その公報には、開環重合触媒の存在下で乳酸環状2量体と種々の構成割合からなる脂肪族ジカルボン酸成分及びジオール成分からなるポリエステルポリマーとを反応させるという方法で開示されている。

【0024】前記式で示されるエーテルエステル系可塑剤は、両末端がエーテルアルコールで封鎖されたジエステル構造を有することを特徴とするものである。結合基R'は両末端にカルボキシル基を有する有機基であれば特に制限を受けず、ジカルボン酸から2個のカルボキシル基を除いた残基、あるいは、ジカルボン酸、グリコール酸、ヒドロキシカルボン酸またはラクトン類、炭酸等から形成される分子鎖中にエステル結合、カーボネート結合、エーテル結合等を有する有機基等があげられる。これらの中でも、ポリ乳酸系ポリマーに対する相溶性、可塑性効率等の観点からジカルボン酸から2個のカルボキシル基を除いた残基であることが好ましい。

【0025】上記ジカルボン酸としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ダイマー酸、水添ダイマー酸、ジグリコール酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル

10

20

30

40

50

酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸等の脂肪族、芳香族または脂環族のジカルボン酸があげられる。

【0026】上記グリコール酸としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、3-メチルペンタンジオール、ヘキサメチレングリコール、水添ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物等があげられる。

【0027】上記ヒドロキシカルボン酸またはラクトン類としては、グリコリド、ε-カプロラクトン、β-プロピオラクトン、β, γまたはδ-ブチロラクトン、ピバロラクトン、δ-バレロラクトンなどのラクトン類およびこれらのラクトン類から得られるヒドロキシカルボン酸があげられる。

【0028】また、Rで表されるアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル、アミル、

ヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、デシル、イソデシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル等の炭素原子数1~20のものがあげられる。

【0029】また、R'で表されるアルキレン基としては、例えば、エチレン、1, 2-プロピレン、1, 2-ブチレン、1, 4-ブチレン等の炭素原子数2~8のものがあげられる。また、nおよびmは各々独立に1~500を示すが、大きすぎると熱安定性が低下する傾向があるので、各々1~100が好ましく、特に1~20が好ましい。

【0030】また、前記式で表されるエーテルエステル系可塑剤の分子量は特に制限はないが、あまりにも高分子量のものは相溶性に劣ったり、熱安定性が不十分となるので、一般には分子量250~30000、更には250~10000、特に300~5000のものが好ましい。

【0031】従って、本発明で用いられる前記式で表されるエーテルエステル系可塑剤の具体例としては、下記に示すものがあげられる。

【0032】

【式】

- | | |
|--------|---|
| No. 1 | $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OCO}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{CH}_3$ |
| No. 2 | $\text{C}_4\text{H}_9(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OCO}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{C}_4\text{H}_9$ |
| No. 3 | $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_4\text{OCO}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4\text{CH}_3$ |
| No. 4 | $\text{C}_4\text{H}_9(\text{OC}_2\text{H}_4)_4\text{OCO}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4\text{C}_4\text{H}_9$ |
| No. 5 | $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_6\text{OCO}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_6\text{CH}_3$ |
| No. 6 | $\text{C}_4\text{H}_9(\text{OC}_2\text{H}_4)_6\text{OCO}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_6\text{C}_4\text{H}_9$ |
| No. 7 | $\text{C}_4\text{H}_9(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OCO}-\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{C}_4\text{H}_9$ |
| No. 8 | $\text{C}_4\text{H}_9(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OCO}-o-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{C}_4\text{H}_9$ |
| No. 9 | $\text{CH}_3(\text{OC}_4\text{H}_9)_2\text{OCO}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{COO}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{CH}_3$ |
| No. 10 | $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OCO}-(\text{C}_4\text{H}_9-\text{COOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCO})_2-\text{C}_4\text{H}_9-\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3$ |

本発明における乳酸系ポリマー組成物の柔軟性は、エーテルエステル系可塑剤の添加量で制御でき、その添加量は、乳酸系ポリマー100重量部に対して、1~300重量部が好ましい。1重量部未満の場合は、添加の効果が不十分となる場合があり、また300重量部を越えると乳酸系ポリマー組成物にブリードが生じ、経時変化の原因となる為好ましくない。更に好ましくは5重量部以上~150重量部未満、更に好ましくは10重量部以上~100重量部以下含むポリ乳酸が、一般的な使用条件下で、熱安定性、柔軟性及び透明性において十分な性質を示す。特に柔軟性を求める用途には、30~100重量部が好ましく、耐衝撃性を求める用途には10~30重量部が好ましい。

【0033】乳酸系ポリマーにエーテルエステル系可塑剤を配合する方法は、特に制限されるものではなく、従来公知の方法で作成でき、例えば、1軸または複数軸の攪拌機が設置された縦形反応容器または横形反応容器、1軸または複数軸の掻き取り羽が配設された横形反応機、又、1軸または複数軸のニーダーや、1軸または複数軸の押出機等の反応装置を単独で用いて混練すればよく、または複数基を直列または並列に接続して用いてもよい。この混合混練は、通常120~220℃程度の温度で行われる。

【0034】またラクチド、乳酸モノマー、乳酸オリゴマー及びその他の共重合成分から始まる種々の重合反応

工程の段階から可塑剤を添加してもよい。

【0035】本発明で作成される可塑剤を含む乳酸系ポリマー組成物は、生分解性も良好で、使用後や製造工程上からの廃棄物減量に役立つ。特に、コンポスト中での分解性に優れており、3～6ヶ月で外形が保たないまで分解できる。本発明の乳酸系ポリマー組成物は、一般のプラスチックと同様の押出成形、射出成形、真空成形、圧空成形等の成形に応用できるため、各種成形品を容易に得ることが出来る。

【0036】用途としては、シート・フィルム等に成形してごみ袋などの包装材料、または軟質チューブ等の軟質塩ビ材料利用分野の代替品として用いることが出来るが、これらに限定されない。

【0037】更に、本発明の乳酸系ポリマー組成物には、副次的にそれ以外の可塑剤や添加物を加えて色々な改質を行う事が出来る。添加剤の例としては、熱安定剤、光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、着色剤、各種フィラー、帯電防止剤、離型剤、香料、滑剤、難燃剤、発泡剤、充填剤、抗菌剤、核形成剤等、その他の類似のものが挙げられる。

【0038】本発明において、柔軟性は、島津製作所製『動的粘弾性分析装置(DVA-300)』を用いて、動的粘弾性の温度依存性に関する試験(JIS K 7198A法)での動的貯蔵弾性率(E')を昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、ひずみ10Hzで測定し、その 25°C における値で確認した。

【0039】JIS K 7198A 法での動的貯蔵弾性率(E')とは、物理的にその組成物や成型品の剛性(硬さ、柔らかさ)を表しており、 25°C での温度における動的貯蔵弾性率(E')の値を比較して、ポリ乳酸よりその値が小さければ、柔軟性が良くなった(可塑化された)と判断できる。本発明の乳酸系ポリマー組成物は、JIS K 7198A 法での動的貯蔵弾性率が、 25°C の温度において 10^9 Pa 以下である。

【0040】本発明の乳酸系ポリマー組成物及び成型品

の製造方法は、一般のプラスチックと同様の射出成形、真空成形、圧空成形等の成形に応用できるため、棒、ピン、容器等の各種成形品を容易に得ることが出来る。

【0041】本発明及び以下の実施例において、重合体の重量平均分子量(M_w)は島津製作所製HPLCを用いて、GPC 分析によるポリスチレン換算値、L-乳酸、D-乳酸構成比の分析は、島津製作所製HPLCを用いて分析した。動的貯蔵弾性率の測定は、動的粘弾性の温度依存性に関する試験(JIS K 7198A法)に準じて行った。透明性については、目視にて判断した。また評価の段階において島津製作所製DSC(示差走査熱量計, DSC-50)を用いて其々のガラス転移点、結晶化点、融点を参考にした。

【0042】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げ、本発明を具体的に説明する。

(実施例1～14および比較例1～3) ポリ乳酸(株式会社島津製作所製「ラクティ」、分子量18万、D-乳酸/L-乳酸=3/97、以下PLAと称する)100重量部に対し、表1に示した可塑剤を所定量混合し、 180°C の二軸混練押出機で5分間熔融混合し、口金からストランド状に押し出し、水冷後、切断して可塑剤を含む乳酸系ポリマー組成物のチップを得た。

【0043】得られたチップを 80°C で真空乾燥し、絶乾状態とした後、金型温度を 25°C に保って射出成形によって厚さ1mmの名刺大プレートを製作した。

【0044】この名刺大のプレートから、 $10\text{mm} \times 50\text{mm}$ の短冊状の試験片を切り出し、成形直後および5日間室温放置後の試験片について動的粘弾性の温度依存性に関する試験(JIS K 7198A法)での動的貯蔵弾性率(Pa)を測定し、また、試験片の透明性を目視によって判定した。これらの結果を表1に示す。

【0045】

【表1】

	可 塑 剤	配合量 (phr)	成形直後		成形 5 日後	
			透明性	弾 性 率	透明性	弾 性 率
実施例 1	No. 1	30	良 好	3.5×10^8	良 好	6.5×10^8
実施例 2	No. 2	30	良 好	3.0×10^8	良 好	5.0×10^8
実施例 3	No. 2	60	良 好	5.5×10^7	良 好	6.5×10^7
実施例 4	No. 2	100	良 好	3.5×10^7	良 好	5.5×10^7
実施例 5	No. 3	30	良 好	2.0×10^8	良 好	3.5×10^8
実施例 6	No. 3	60	良 好	3.5×10^7	良 好	4.5×10^7
実施例 7	No. 3	100	良 好	2.5×10^7	良 好	4.0×10^7
実施例 8	No. 4	30	良 好	2.5×10^8	良 好	4.5×10^8
実施例 9	No. 5	30	良 好	2.0×10^8	良 好	4.5×10^8
実施例 10	No. 6	30	良 好	2.0×10^8	良 好	5.0×10^8
実施例 11	No. 7	30	良 好	4.0×10^8	良 好	6.5×10^8
実施例 12	No. 8	30	良 好	4.0×10^8	良 好	7.0×10^8
実施例 13	No. 9	30	良 好	4.5×10^8	良 好	6.5×10^8
実施例 14	No. 10	30	良 好	4.5×10^8	良 好	7.5×10^8
比較例 1	なし	—	良 好	2.0×10^8	良 好	2.0×10^8
比較例 2	ジオクチルアジペート	30	良 好	6.5×10^8	白 濁	3.0×10^8
比較例 3	PEG-ジオクトエート	30	良 好	6.0×10^8	白 濁	1.5×10^8

* 1 : ポリエチレングリコールジオクトエート (平均分子量 600)

表の結果から明らかなように、本発明の特定のエーテルエステル系可塑剤を配合した場合は、成形直後の透明性が良好で弾性率が小さいばかりでなく、5日間放置後においても透明性が良好で、また、弾性率の増大も小さく、良好な物性を維持しているのに対し、エーテル結合を持たないジオクチルアジペートまたはエーテルエステル系可塑剤であっても本発明の可塑剤とは異なるエーテルグリコールの脂肪酸エステルを用いた場合は、成形直後の透明性は良好で、弾性率も比較的小さいが、5日間

30 放置後においては結晶化が促進されて白濁し、また、弾性率も上昇してしまうため、実用上は全く不満足なものしか得られない。

【0046】

【発明の効果】乳酸系ポリマーに対し、末端基としてエーテルアルコールを用いた特定のエーテルエステル系可塑剤を添加することによって、経時安定性に優れた、柔軟で透明な乳酸系ポリマー組成物が得られる。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-181262

(43)Date of publication of application : 06.07.1999

(51)Int.Cl.

C08L 67/04

C08K 5/10

C08L 71/02

(21)Application number : 09-357937

(71)Applicant : SHIMADZU CORP

(22)Date of filing : 25.12.1997

(72)Inventor : HORIBE YASUMASA
ISHIHARA JIRO

(54) LACTIC ACID-BASED POLYMER COMPOSITION AND ITS MOLDED PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject flexible and transparent composition, having sufficient thermal stability under service conditions and useful as flexible materials such as packaging materials or various molded products by including a specific ether ester-based plasticizer therein.

SOLUTION: This composition is obtained by including (A) an ether ester-based plasticizer having preferably 250-3,000 molecular weight and represented by the formula $R(OR')_nOOC-R''-COO(R'O)_mR$ [R is an alkyl; R' is an alkylene; R'' is a bivalent organic group; (m) and (n) are each 1-500] [e.g. $CH_3(OC_2H_4)_2OCO-C_4H_8-COO(C_2H_4O)_2CH_3$] in (B) a lactic acid-based polymer having preferably $\geq 100,000$ weight average molecular weight and containing ≥ 90 mol.% either one unit of L-lactic acid and D-lactic acid. The amount of the contained component A is preferably 1-300 pts.wt. based on 100 pts.wt. component B. The composition has preferably ≤ 109 Pa dynamic storage modulus at 25°C measured according to the JIS K 7198 A method.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Japanese Patent Office (JP)

UNEXAMINED PATENT PUBLICATION(A)

(11) Unexamined Patent Publication No.: 1999-181262

(43) Date of Publication: July 6, 1999

(51) Int. Cl.: C08L 67/04

C08K 5/10

C08L 71/02

Examination not requested

Number of Claims: 7 (total 6 pages)

[Partial translation]

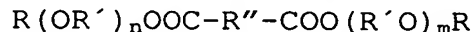
(57) [Abstract]

[Object]

To provides a flexible and transparent lactic acid-based polymer composition having sufficient thermal stability.

[Means for achieving the object]

The present invention relates to a lactic acid-based polymer composition comprising an ether ester-based plasticizer represented by the following formula:

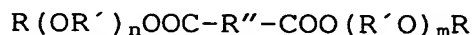


wherein R represents an alkyl group, R' represents an alkylene group, and R'' represents a bivalent organic group, and m and n are each 1-500, and a molded article thereof.

[Claims]

[Claim 1]

A lactic acid-based polymer composition comprising an ether ester-based plasticizer represented by the following formula.



wherein R represents an alkyl group, R' represents an alkylene group, R'' represents a bivalent organic group, and m

and n are each 1-500.

[Claim 2]

A lactic acid-based polymer composition according to Claim 1, which comprises an ether ester-based plasticizer wherein R" is an alkylene group.

[Claim 3]

A lactic acid-based polymer composition according to Claim 1 or 2, wherein the molecular weight of the ether ester-based plasticizer is 250-30000.

[Claim 4]

A lactic acid-based polymer composition according to Claims 1 to 3, which uses a lactic acid-based polymer having a weight-average molecular weight of 100,000 or more.

[Claim 5]

A lactic acid-based polymer composition according to Claims 1 to 4, which comprises 1-300 parts by weight of ether ester-based plasticizer per 100 parts by weight of lactic acid-based polymer.

[0031]

Specific examples of ether ester-based plasticizers represented by the above-mentioned formula include:

[0032]

[Formula]

- No. 1 $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{CH}_3$
- No. 2 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_5$
- No. 3 $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_4\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4\text{CH}_3$
- No. 4 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_4)_4\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4\text{C}_6\text{H}_5$
- No. 5 $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_8\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_8\text{CH}_3$
- No. 6 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_4)_8\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_8\text{C}_6\text{H}_5$
- No. 7 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_5$
- No. 8 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OCO}-o-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_5$
- No. 9 $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH}_3$
- No. 10 $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OCO}-(\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCO})_2-\text{C}_6\text{H}_5-\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3$